



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 100 63 493 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 C 49/84

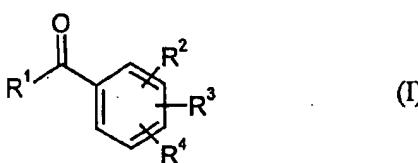
C 07 C 45/00
B 01 J 31/02
C 07 F 9/6574
C 07 D 231/20
C 07 D 263/30
C 07 D 401/10
C 07 D 403/10
C 07 D 413/10

DE 100 63 493 A 1

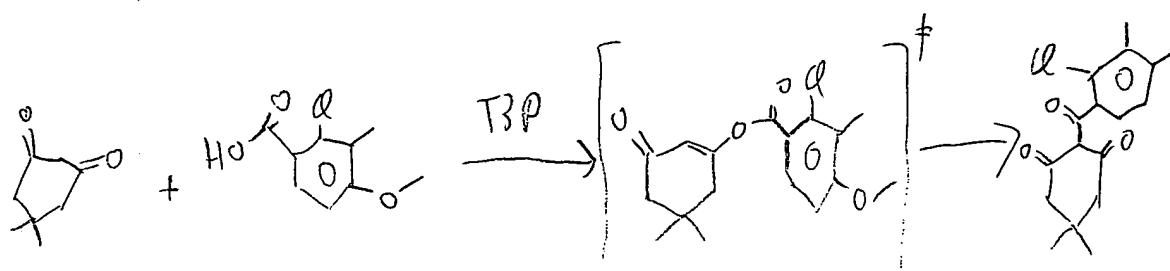
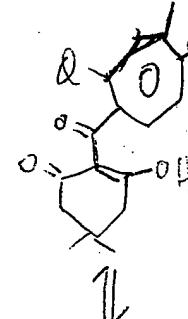
(21) Aktenzeichen: 100 63 493.1
(22) Anmeldetag: 20. 12. 2000
(43) Offenlegungstag: 27. 6. 2002

(71) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Hermann, Stefan, Dr., 40764 Langenfeld, DE



in welcher
R¹, R², R³ und R⁴ eine der in der Beschreibung angegebene
ne Bedeutung haben.



DE 100 63 493 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylketonen, welche als agrochemische Wirkstoffe bekannt sind.

5 [0002] Es ist bekannt, dass man substituierte Arylketone erhält, wenn man geeignete C-H-acide Verbindungen mit substituierten Benzoesäuren oder deren reaktionsfähigen Derivaten umsetzt.

[0003] Als reaktionsfähige Derivate von substituierten Benzoesäuren können beispielsweise die entsprechenden Benzoylecyanide eingesetzt werden, welche erst in Gegenwart von Zinkchlorid und dann unter Zusatz von Triethylamin umgesetzt werden (vgl. EP-A-090 262, EP-A-135 191). Die Benzoylecyanide müssen jedoch hierfür in einer vorgeschalteten 10 Stufe eigens hergestellt werden.

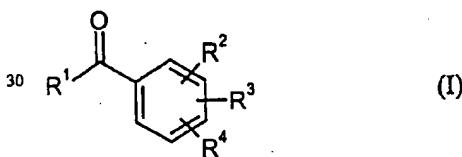
[0004] Die Umsetzung kann auch mit entsprechenden Benzoesäurechloriden, gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln, wie z. B. Acetoncyanhydrin oder Aluminiumchlorid, und in Gegenwart von Basen, wie z. B. Natriumhydrid oder Triethylamin, durchgeführt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A1 86 119, EP-A-186120, EP-A-319 075, EP-A-418 175, EP-A-487 357, EP-A-625 505, EP-A-900 795, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-98/31681). Auch die Benzoesäurechloride müssen vorher aus den entsprechenden Benzoesäuren hergestellt werden, was in einer Reihe von Fällen problematisch ist.

[0005] Bei direktem Einsatz der freien substituierten Benzoesäuren wird die Umsetzung in Gegenwart von Dehydratisierungsmitteln, wie z. B. Dicyclohexylcarbodiimid, durchgeführt (vgl. EP-A-352 543, WO-A-99/07688, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

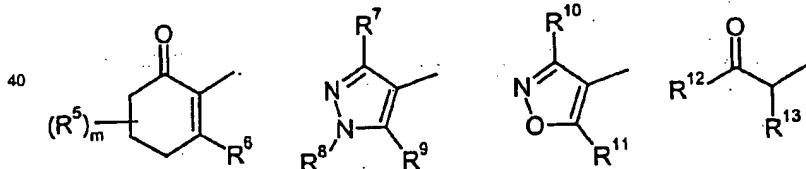
20 [0006] Bei der bekannten, oben skizzierten Herstellungsweise werden jedoch meist mehrere Nebenprodukte gebildet und die Isolierung der gewünschten Produkte ist in der Regel relativ aufwendig und ergibt in vielen Fällen nur unbefriedigende Ausbauten.

[0007] Phosphonsäureanhydride, insbesondere Propanphosphonsäureanhydrid, sind als Kondensationsreagentien für die Peptid-Synthese bekannt geworden (vgl. Angew. Chem. 1980 (92), 129 130; Phosphorus Sulfur 1987 (30), 645-648).

25 [0008] Es wurde nun gefunden, dass man substituierte Arylketone der allgemeinen Formel (I)



35 in welcher
R¹ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



45 wobei
m für die Zahlen 0 bis 6 steht,
R⁵ für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
Alkylothio oder Aryl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Alkandiyl (Alkylen) steht,
50 R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkokarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alki-
nyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl steht,
55 R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy carbonyl oder Cycloalkyl steht,
R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,
R⁹ für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht,
60 R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
R¹¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,
R¹² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, und
65 R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
R² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls sub-
stituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl

DE 100 63 493 A 1

oder Dialkylaminosulfonyl steht,
R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht, und

R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Heterocyclcycl, Heterocyclyoxy, Heterocyclthio, Heterocyclamino, Heterocyclalkyl, Heterocyclalkoxy, Heterocyclalkylthio, Heterocyclalkylamino, Heterocyclalkoxyalkyl oder Heterocyclaminoalkyl steht

– einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) – auf einfache Weise in guten Ausbeuten und in guter Qualität erhält, wenn man C-H-acide Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

5

10

15

20

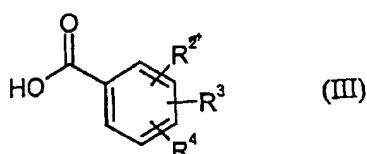
R¹-H (II)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

mit substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III)

25

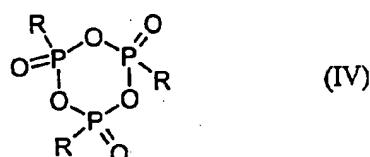


in welcher

R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV)

30



in welcher

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

und in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel sowie in Gegenwart eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel – gegebenenfalls unter Isolierung von Zwischenprodukten – bei Temperaturen zwischen 30°C und +150°C umsetzt.

40

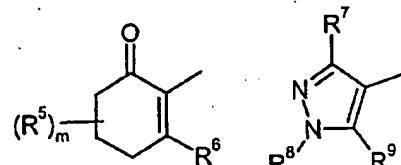
45

[0009] Überraschenderweise können die substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I) nach dem erfindungsge- mäßen Verfahren auf sehr einfache Weise in stark verbesselter Qualität und in wesentlich besseren Raum-Zeil-Ausbeu- ten als nach den bekannten Verfahren erhalten werden. Die Aufarbeitung ist dabei wegen der guten Wasserlöslichkeit der Reaktionsnebenprodukte sehr einfach.

[0010] Bevorzugte Bedeutungsbereiche der oben und nachstehend definierten Gruppierungen, Reste oder Substituen- ten werden im Folgenden angegeben:

50

R¹ steht bevorzugt für eine der nachstehenden Gruppierungen



55

R² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils ge- benenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl sub- stituierter Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

60

R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils ge- benenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl sub- stituierter Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

65

R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen,

DE 100 63 493 A 1

oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

5 oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in den Arylgruppen und

10 gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Heterocycl, Heterocycloxy, Heterocyclthio, Heterocyclamino, Heterocyclalkyl, Heterocyclalkoxy, Heterocyclalkylthio, Heterocyclalkyl-

15 amino, Heterocycloxalkyl, Heterocyclithioalkyl oder Heterocyclaminoalkyl, wobei Heterocycl jeweils für eine 4- bis 12-gliedrige, gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische, heterocyclische Gruppierung, welche bis zu 9 Kohlenstoffatome, 1 bis 4 Heteroatome (bis zu 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls – alternativ oder additiv – ein oder zwei Sauerstoffatome oder ein oder zwei Schwefelatome, oder eine oder zwei SO-Gruppierungen oder eine oder zwei SO₂-Gruppierungen) und gegebenenfalls zusätzlich ein bis drei Oxo-Gruppen (C=O) und/oder Thioxo-Gruppen (C=S) als Bestandteile des Heterocyclus enthält, und der gegebenenfalls vorhandene Alkylteil 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

R⁵ steht bevorzugt für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R⁶ steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

30 R⁷ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

35 R⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

40 R⁹ steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

45 R¹⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

50 R¹¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R¹² steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

55 R¹³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

60 R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R¹⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

65 R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy,

DE 100 63 493 A 1

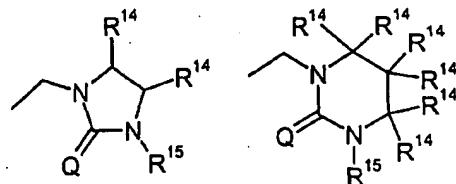
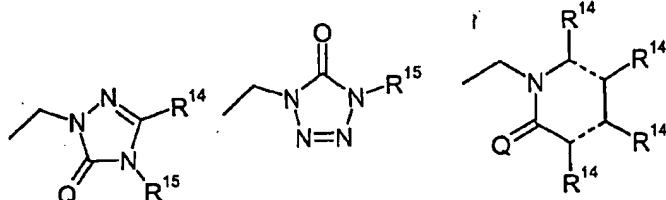
n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl.

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl.

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl,

oder für eine der nachstehenden Heterocyclimethyl-Gruppierungen



wobei

R¹⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino oder Di-i-propylamino, Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-propylamino oder Di-i-propylamino, Butinyl, Propenylxylo, Butenylxylo, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino, Butinyl, Propenylxylo, Butenylxylo, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino steht, für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, oder für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R¹⁴ und R¹⁴ sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R¹⁴ auch für eine Benzogruppierung steht, und R¹⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-

DE 100 63 493 A 1

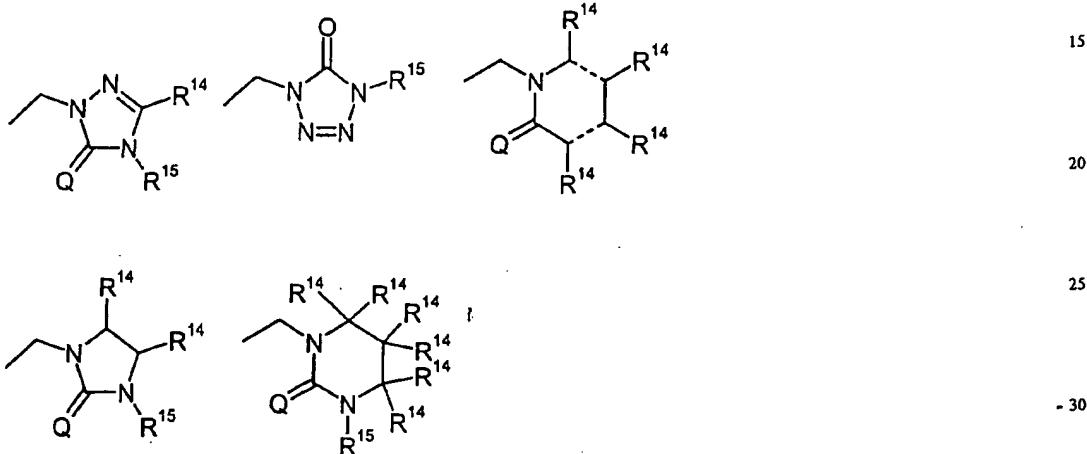
pyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl oder Propenylxyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl,
 5 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-diyil (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyil (Tetramethylen) steht,
 10 wo bei die einzelnen Reste R¹⁴ und R¹⁵ – soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gebunden sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können.
 m steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3.
 R⁵ steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, oder
 15 gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyil (Dimethylen), Propan-1,3-diyil (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyil (Tetramethylen).
 R⁶ steht besonders bevorzugt Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
 20 Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio, Phenylmethylsulfinyl oder Phenylmethylsulfonyl.
 R⁷ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
 R⁸ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.
 R⁹ steht besonders bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy,
 45 n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.
 R¹⁰ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, i- oder n-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl.
 R¹¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
 R¹² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
 R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl.

DE 100 63 493 A 1

R² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl.

R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclimethyl-Gruppierungen



m steht ganz besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2.

R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, für Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyil (Dimethylen), Propan-1,3-diyil (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyil (Tetramethylen).

R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy.

R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl.

R⁸ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R⁹ steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy.

R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyan, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, n- oder i-Propylthiomethyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl, Propenylxy, Propenylthio oder Propenylamino,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropoxy, Cyclopropylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylmethoxy oder Cyclopropylmethylamino,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenyoxy, Phenylthio oder Phenylamino, oder – für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R¹⁴ und R¹⁴ sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R¹⁴ auch für eine Benzogruppierung.

R¹⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino, für Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl oder Cyclopropylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

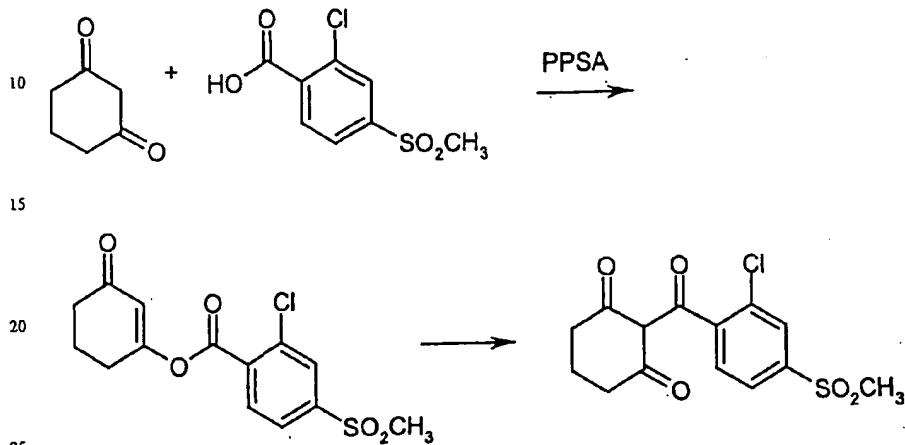
60

65

DE 100 63 493 A 1

diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen),
 wobei die einzelnen Reste R^{14} und R^{15} – soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gebunden sind – gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können.

5 sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der Org. Chemie zu haben. In Gegenwart von [0011] Verwendet man heispielsweise 1,3-Cyclohexandion und 2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoësäure in Gegenwart von Propanphosphonsäureanhydrid (PPSA) als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfundungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



[0012] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden C-H-aciden Verbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) hat R¹ bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R¹ angegeben worden sind.

[0013] Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0014] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Benzoesäuren sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) haben R², R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R², R³ und R⁴ angegeben worden sind.

40 bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt. Auf W-A-186 119 folgt jenseitig:
[0015] Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A-186 119, EP-A-186 120, EP-A-319 075, EP-A-352 543, EP-A-418 175, EP-A-487 357, EP-A-625 505, EP-A-900 795, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-99/10272, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) durchgeführt. In der allgemeinen Formel (IV) steht R vorzugsweise für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, insbesondere für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, substituiertes Phenyl. Als beim erfindungsgemäßen Verfahren ganz besonders bevorzugt eingesetztes Phosphonsäureanhydrid sei Propanphosphonsäureanhydrid genannt.

[0017] Die Phosphonsäureanhydride der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Angew. Chem. 1980 (92), 129-130; Phosphorus Sulfur 1987 (30), 645-648).

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt.
[0019] Als Reaktionshilfsmittel sind insbesondere Blausäure oder ihre Derivate ("Cyanoverbindungen") geeignet. Als

[0019] Als Reaktionsmittel sind insbesondere Blausäure (HCl), Alkalimetallcyanide, wie z. B. Natriumcyanid oder Beispiele für geeignete Reaktionsmittel seien Blausäure (HCl), Alkalimetallcyanide, wie z. B. Natriumcyanid oder Kaliumcyanid, Cyanhydrine, wie z. B. Acetoncyanhydrin, sowie Cyanosiliziumverbindungen, wie z. B. 2-Cyano-2-(triethylsilyloxy)-propan oder Triethylsilylcyanid, genannt.

[0020] Das erfundungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines oder mehrerer weiterer Reaktionshilfsmittel durchgeführt.

[0021] Als weitere Reaktionshilfsmittel für das erfundungsgemäße Verfahren kommen vor allem basische organische Stickstoffverbindungen in Betracht. Als Beispiele hierfür seien Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, N-Ethyl-piperidin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[5.2.2]-pent-5-en (DBN) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) genannt.

65 clo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) gehalten.
[0022] Das erfassungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel durchgeführt. Hierzu gehören insbesondere halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Dichlormethan, Chloroform, Ether, wie Diethylether, Diisopro-

DE 100 63 493 A 1

pyether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäure-*n*-methylester, -ethylester, *n*- oder *i*-propylester, *n*-, *i*- oder *s*-Butylester, sowie Sulfoxide oder Sulfone, wie Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon.

[0023] Als Beispiele für ganz besonders bevorzugte Verdünnungsmittel seien Dichlormethan (Methylenchlorid), Acetonitril, Essigsäureethylester und N,N-Dimethylformamid genannt.

[0024] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder verminderter Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – durchzuführen.

[0026] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man je Mol C-H-acider Verbindung der allgemeinen Formel (II) im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,5 Mol, vorzugsweise zwischen 0,95 und 1,2 Mol einer substituierten Benzoesäure der allgemeinen Formel (III), und zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4 Mol eines Phosphorsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) sowie jeweils zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Mol Reaktionshilfsmittel ein.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine substituierte Benzoesäure der allgemeinen Formel (III) mit einem Verdünnungsmittel vorgelegt und eine C-II-acide Verbindung der allgemeinen Formel (II) sowie ein Reaktionshilfsmittel werden dazu gegeben. Dann wird eine Lösung eines Phosphorsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) in einem geeigneten Verdünnungsmittel zur Mischung gegeben. Dann wird die Reaktionsmischung bei der geeigneten Reaktionstemperatur bis zum Ende der Umsetzung gerührt. Die gegebenenfalls bei Umsetzung enolisierbarer Ausgangsstoffe der Formel (I) angefallenen Enolester können dann auf übliche Weise isoliert werden. Die weitere Umsetzung zu den substituierten Arylketonen der allgemeinen Formel (I) erfolgt anschließend in Gegenwart von wenigstens einem weiteren Reaktionshilfsmittel. Die Aufarbeitung kann dann nach üblichen Methoden erfolgen (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0028] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I) können als agrochemische Wirkstoffe, insbesondere als Herbizide eingesetzt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A-186 119, EP-A-186 120, EP-A-319 075, EP-A-352 543, EP-A-418 175, EP-A-487 357, EP-A-625 505, EP-A-900 795, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-98/31681, WO-A-99/07688, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

Herstellungsbeispiele

5

10

15

20

25

30

35

40

45

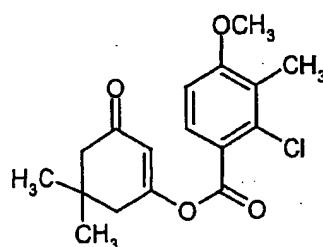
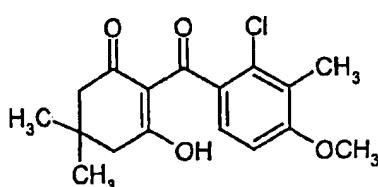
50

55

60

65

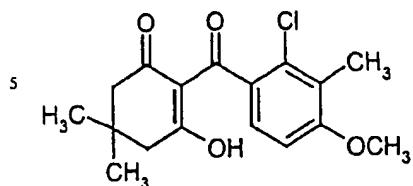
Beispiel 1



[0029] 1,0 g (5,0 mMol) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoic acid werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Dann werden nach einander 0,7 g (5 mMol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion, 4 ml N-Ethyl-morpholin, 0,3 g 4-Dimethylamino-pyridin und 7 ml einer 50%igen Lösung von Propanphosphorsäureanhydrid (11 mMol PPSA) in Essigsäureethylester dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird unter verminderter Druck eingeengt, der Rückstand mit ca. 100 ml Wasser versetzt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

[0030] Man erhält 1,0 g (67% der Theorie) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoic acid-(5,5-dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-yl-ester) vom Schmelzpunkt 118°C.

Stufe 2

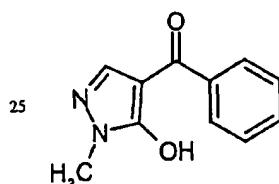


[0031] 1,0 g (3,1 mMol) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoic acid-(5,5-dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-yl-ester) – vgl. Stufe 1 – werden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 0,5 ml Triethylamin und 0,27 g Acetoncyanhydrin versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird mit 80 ml Wasser verdünnt und zweimal mit Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extraktionslösungen werden unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

[0032] Man erhält 0,8 g (80% der Theorie – bezogen auf Stufe 1) 2-(2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoyl)-3-hydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on vom Schmelzpunkt 98°C.

20

Beispiel 2



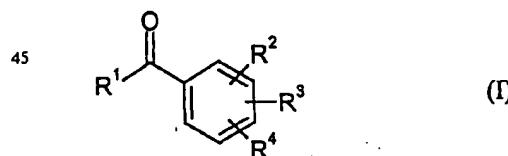
30 [0033] 3,1 g (25 mMol) Benzoesäure werden in 80 ml Acetonitril vorgelegt und mit 2,5 g (25 mMol) 1-Methyl-5-hydroxy-pyrazol und 20 ml N-Ethyl-morpholin versetzt. Dann werden 20 ml einer 50%igen Lösung von Propanphosphonsäureanhydrid (39 mMol PPSA) in Essigsäurecetyl ester dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in 50 ml Acetonitril aufgenommen, mit je 3 ml Acetoncyanhydrin und Triethylamin versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen unter vermindertem Druck wird säulenchromatografisch (Kieselgel, Toluol/Acetonitril, Vol. 1/1) aufgearbeitet.

[0034] Man erhält 1,04 g (21% der Theorie) (5-Hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-(phenyl)-methanon.

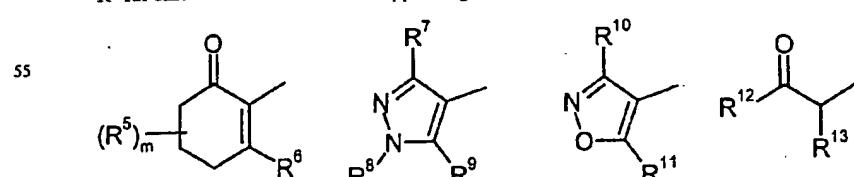
40

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



50 in welcher
R¹ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



60 wobei
m für die Zahlen 0 bis 6 steht,
R⁵ für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio oder Aryl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Alkandiyl (Alkylen) steht,
R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfanyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylsulfonyloxy, Arylnyloxy, Arylnyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfanyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfanyl oder Arylalkylsulfonyl steht,

DE 100 63 493 A 1

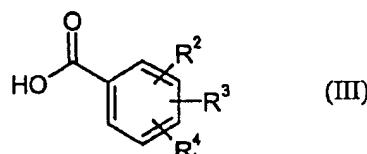
R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy carbonyl oder Cycloalkyl steht,
 R⁸ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,
 R⁹ für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht,
 R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
 R¹¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,
 R¹² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, und
 R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,
 R² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht, und
 R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Heterocyclalkyl, Heterocyclalkoxy, Heterocyclalkylthio, Heterocyclalkylamino, Heterocyclalkylaminoalkyl, Heterocyclalkylthioalkyl oder Heterocyclalkylaminoalkyl steht
 – einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) –,
 dadurch gekennzeichnet, dass man C-H-acide Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

R^{1-II} (III)

- 30

in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 mit substituierten Benzoësäuren der allgemeinen Formel (III)

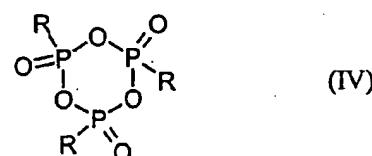
35



40

in welcher
 R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
 in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV)

45



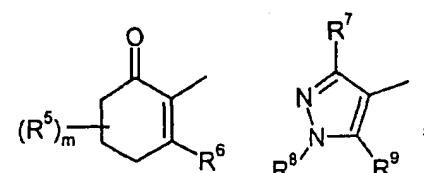
50

in welcher
 R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,
 und in Gegenwart eines oder mehrerer weiterer Reaktionshilfsmittel sowie in Gegenwart eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel – gegebenenfalls unter Isolierung von Zwischenprodukten – bei Temperaturen zwischen -30°C und +150°C umsetzt.

55

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 R¹ für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

60



65

DE 100 63 493 A 1

DE 100 63 493 A 1

R^{12} für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

R^{13} für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.

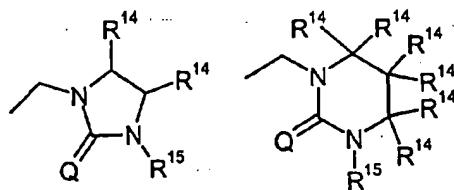
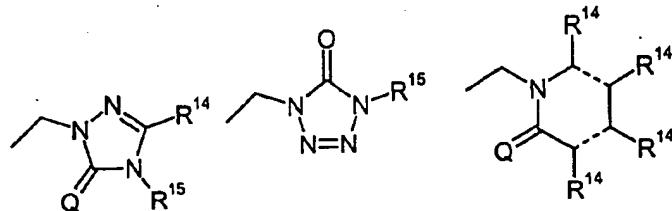
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R^2 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht,

R^3 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht,

R^4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht, oder für eine der nachstehenden Heterocyclimethyl-Gruppierungen steht,



wobei

R^{14} für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl steht,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propenylloxy, Butenylloxy, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Fthenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino,

DE 100 63 493 A 1

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino,
 5 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino steht, für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, oder – für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R¹⁴ und R¹⁴ sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R¹⁴ auch für eine Benzogruppierung steht, und
 10 R¹⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl oder Propenyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen) steht,
 15 wobei die einzelnen Reste R¹⁴ und R¹⁵ – soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gebunden sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können,
 20 m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,
 25 R⁵ für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl steht,
 30 R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Acetoxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyoxy, Butenyoxy, Propinyoxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio, Phenylmethylsulfinyl oder Phenylmethylsulfonyl steht,
 35 R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 40 R⁸ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 45 R⁹ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Acetoxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyoxy, Butenyoxy, Propinyoxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Nitro, Cyano, Fluor, Butenyoxy, Propinyoxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy,
 50 R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.

DE 100 63 493 A 1

Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht,

R¹¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R¹² für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

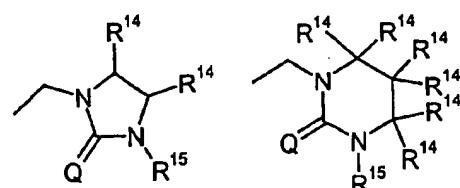
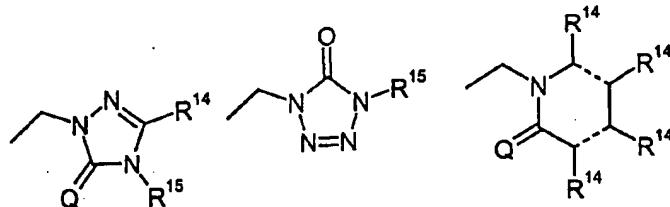
R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichloromethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht,

R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichloromethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht,

R⁴ für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichloromethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclimethyl-Gruppierungen steht,



m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, für Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyil, Propan-1,3-diyil oder Butan-1,4-diyil steht,

R⁶ für Hydroxy steht,

R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R⁸ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁹ für Hydroxy steht,

R¹⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,